

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: X200325014

UDC _____

厦门大学

硕士学位论文

介孔磷酸钛正极材料的合成、结构和
电化学性能研究

Synthesis, Structure and Performance of Mesoporous Titanium

Phosphate as Cathode Materials

王 琼

指导教师姓名: 杨 勇 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2007 年 11 月

论文答辩时间: 2007 年 11 月

学位授予日期: 2007 年

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2007 年 10 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。

2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：

日期： 年 月 日

导师签名：

日期： 年 月 日

摘 要

聚阴离子型正极材料因具有稳定的框架结构和易于调变的电位平台等优点，因而具有良好的电化学性能，有可能被推动成为第三代锂离子电池正极材料。但是，由于这类材料电导率低，材料的大电流充放电性能差，限制了它在实际中的应用。为了改善这类材料的大电流充放电性能，对材料进行了包碳、掺杂等处理，来提高其电子电导率。本论文也是基于要改善这类材料的离子传输性能，采用一种不同于传统的新方法，即把介孔结构引入到材料中，通过改善该材料的微观结构来克服其电导率低的缺点，最终实现其大电流放电性能的目的。

我们采用溶胶凝胶模板结合煅烧的方法合成出了具有介孔结构的磷酸钛正极材料。材料的制备是一个复杂的过程，受到诸多因素的影响，本实验组曾对材料制备过程中的前驱体制备阶段的一些因素（诸如：磷源、温度、湿度、溶剂的蒸发速度及溶胶放置陈化的时间等）进行了研究，研究发现，溶剂蒸发过快或溶胶陈化时间太短都不利于介孔结构的形成，尤其是长程有序介孔结构的形成；三氯化磷是一种较好的磷源；温度或湿度太高不利于介孔结构的形成。

为了制备长程有序介孔结构，本论文对上述方法进行了优化，并成功制得一系列介孔磷酸钛材料，同时并对模板剂、溶剂，及前驱体煅烧处理阶段中除模板剂时间、煅烧温度、煅烧时间和煅烧方式等因素对介孔结构的影响进行了研究，结果发现，用疏水基链长较长的 P123 模板剂合成得到的介孔材料具有较好的长程有序性，并且比表面积和孔容都较大，介孔结构呈平面六方排列；而用亲水基链长较长的 F108 模板剂合成得到的介孔材料孔径分布比较集中，孔道的孔壁变厚，介孔结构呈立方相排列；用强亲水性的乙醇做溶剂时，对形成长程有序的介孔结构有利；长时间除模板剂处理或长时间的煅烧都会使介孔材料的比表面积和孔容变小；煅烧温度是煅烧处理阶段中的主要影响因素，适当的煅烧处理有利于介孔结构的优化，但过高的煅烧温度（如：800℃）则使材料介孔结构坍塌，而且材料完全晶体化；相比一步焙烧法而言，两步焙烧法煅烧得到的介孔材料具有较大的比表面积和孔容。

在对具有不同介孔结构的磷酸钛材料电化学性能的研究中,实验结果显示,与没有孔结构的磷酸钛材料相比,具有介孔结构的磷酸钛材料具有较好的循环性能,尤其是大电流下的充放电性能。此外,与长程有序性差的或孔径小的介孔磷酸钛材料相比,长程有序性好的或孔径较大的介孔磷酸钛材料具有相对较好的大电流循环性能和大电流充放电性能。

关键词: 聚阴离子型正极材料; 介孔材料; 磷酸钛

Abstract

Poly-anion compounds have advantages of steady framework and easily adjustable potential plat, and thus give good cyclic performance. Because of this, they may become a third era lithium ion battery cathode materials. However, the low electrical conductivity is bad for the poly-anion compounds electrochemical performace at the high current density. In order to improve their performance, carbon coating and metal doping are two conventional methods. We have investigated some materials with mesoporous structure for improving their ionic transport behaviour. Mesoporous structure has distinct effects on the electrode materials' performance, and then overcome the drawback of the low electrical conductivity of the materials. The sol-gel template combined with the calcination method was used in our study. During this preparation process, there are many factors, such as a suitable phosphorus source, temperature, humidity, solvent vaporizing speed and aging time of the sol, have some influence on mesoporous structure synthesis. It was found that both solvent-vaporing speed and too short sol-aging time wouldn't build ordered mesoporous structure, and PCl_3 is a better phosphorus source, and it was unadvisable to use too high temperature and too high humidity.

In order to get ordered mesostructure, a modified sol-gel template method was established to synthesize mesoporous materials. We successfully synthesized a series of different mesoporous titanium phosphate materials, and at the same time, other effects were also considered, such as template, solvent, template removing time, calcination temperature and calcination method during the synthesis. In our study, it is confirmed that P123 with larger hydrophobic PO units were used as template resulting in a highly ordered hexagonal mesoporous titanium phosphate materials, and these materials were in possession of a larger surface area and a larger pore volume. And on the other hand, F108 with a larger hydrophilic EO chain is good for synthesizing titanium phosphate with a narrower pore size and a cubic mesostructure. Ethanol as solvent can get

long-range ordering of the mesopore. The longer time was spent on removing template or calcination, and the smaller surface area and pore volume of mesoporous titanium phosphate materials were made. Compared with one step calcination, two steps calcination made mesoporous titanium phosphate with a larger surface area and pore volume. In addition, it was proved that calcination temperature is a key factor during the calcination process, and calcination can optimize titanium phosphate mesostructure, and however, too high calcination temperature, for example 800°C, results in collapse of materials mesostructure, and at the same time amorphous titanium phosphate slowly changed into crystalline titanium phosphate.

In our study on titanium phosphate electrochemical performance, it was showed that mesoporous titanium phosphate, compared with no porous titanium phosphate, gave a better performance especially at the high current density. Mesoporous titanium phosphate, which had either highly ordered mesostructure or larger pore size, can deliver higher capacity especially at the high current density.

Key words: poly-anion cathode materials; mesoporous materials; titanium phosphate

目录

介孔磷酸钛正极材料的合成、结构和电化学性能研究

中文摘要	A-1
英文摘要	A-3
第一章 绪论	1
1.1 锂离子电池简介	1
1.1.1 锂离子电池的发展简史	1
1.1.2 锂离子电池的工作原理	2
1.2 锂离子电池材料和电解液	4
1.2.1 负极材料	5
1.2.2 电解液	6
1.2.3 正极材料	8
1.2.3.1 金属氧化物	8
1.2.3.2 聚阴离子型正极材料	11
1.2.3.2.1 聚阴离子型正极材料结构和性能特点	11
1.2.3.2.2 聚阴离子型正极材料的研究进展	12
1.3 介孔材料的研究进展	18
1.3.1 介孔材料的发展状况	18
1.3.2 介观结构的几种生成机理	19
1.3.3 模板剂	20
1.3.4 介孔材料的结构特点及其应用	23
1.4 本文的研究构想及主要内容	25
参考文献	25
第二章 实验、化学试剂和仪器方法	35
2.1 电极材料的合成	35
2.1.1 化学试剂	35
2.1.2 介孔磷酸钛的合成	35
2.1.3 无孔结构磷酸钛的合成	37
2.2 仪器与方法	37
2.2.1 热处理装置	37
2.2.2 前驱体的热分析	38

2.2.3 X-射线粉末晶体衍射技术 (XRD)	38
2.2.4 碳元素分析	39
2.2.5 低温 N ₂ 吸脱附技术 (BET)	40
2.2.6 扫描电子显微技术 (SEM)	42
2.2.7 透射电子显微技术 (TEM)	43
2.3 电极材料电化学性能的测定	44
2.3.1 电极制备	44
2.3.2 电池的组装	45
2.3.3 充放电测试	46
2.3.4 循环伏安技术	46
参考文献	47
第三章 介孔磷酸钛正极材料的合成及结构表征	48
3.1 引言	48
3.2 材料合成	49
3.2.1 材料前驱体的制备	49
3.2.2 材料前驱体的热分析	49
3.3 不同煅烧条件对介孔结构的影响	50
3.3.1 除模板剂时间对磷酸钛材料的介孔结构的影响	50
3.3.2 不同煅烧方式对磷酸钛材料的介孔结构的影响	52
3.3.3 煅烧时间对介孔结构的影响	54
3.4 不同介孔结构的材料	55
3.5 磷酸钛材料的结构表征	56
3.5.1 XRD 表征	56
3.5.1.1 F108 为模板剂合成的材料	56
3.5.1.2 P123 为模板剂合成的材料	58
3.5.2 BET 表征	60
3.5.2.1 F108 为模板剂合成的材料	60
3.5.2.2 P123 为模板剂合成的材料	61
3.5.3 扫描电子显微镜 (SEM) 实验	62
3.5.3.1 F108 为模板剂合成的材料	63
3.5.3.2 P123 为模板剂合成的材料	65
3.5.4 高分辨透射电镜 (HRTEM) 实验	68
3.6 模板剂、溶剂和煅烧温度条件对磷酸钛介孔结构的影响	69
3.6.1 不同模板剂条件对磷酸钛材料介孔结构的影响	70
3.6.2 不同溶剂条件对磷酸钛材料介孔结构的影响	71
3.6.3 煅烧温度对磷酸钛材料介孔结构的影响	71
3.7 本章小结	72

参考文献	72
第四章 介孔磷酸钛正极材料的电化学性能研究	74
4.1 引言	74
4.2 有无介孔结构磷酸钛材料的电化学性能	75
4.2.1 循环伏安实验	75
4.2.2 有无介孔结构磷酸钛正极材料的循环性能	77
4-3 不同介孔结构的磷酸钛材料的电化学性能	79
4.3.1 有序与无序介孔磷酸钛材料的电化学性能	79
4.3.2 不同孔径大小的磷酸钛材料的电化学性能	82
4.3.2.1 500 系列材料	82
4.3.2.2 650 系列材料	86
4.4 本章小结	89
参考文献	90
攻读硕士学位期间发表的文章	93
致谢	95

Contents

Synthesis, Structure and Performance of Mesoporous Titanium Phosphate as Cathode Materials

Abstract in Chinese	A-1
Abstract in English	A-3
Chapter I Introduction	1
1.1 Introduction	1
1.1.1 History of Lithium ion batteries	1
1.1.2 Working principle of Lithium ion batteries	2
1.2 Electrode materials and electrolyte for lithium ion batteries	4
1.2.1 Anode materials	5
1.2.2 Electrolyte	6
1.2.3 Cathode materials	8
1.2.3.1 Metal oxide	8
1.2.3.2 Poly-anion cathode	11
1.2.3.2.1 Characteristic of structure and performance	11
1.2.3.2.2 Progress in poly-anion cathode materials	12
1.3 Progress in mesoporous materials as electrode materials	18
1.3.1 Development of mesoporous materials	18
1.3.2 Several formation mechanisms of mesophase structure	19
1.3.3 Surfactant templates	20
1.3.4 Framework and applications of mesoporous materials	23
1.4 Objectives and thesis structure	25
References	25
Chapter II Experiments, Seagents、 instruments and methods	35
2.1 Synthesis of electrode materials	35
2.1.1 Seagents	35
2.1.2 Synthesis of mesoporous titanium phosphate	35

2.1.3 Synthesis of no porous titanium phosphate	37
2.2 Instruments and methods	37
2.2.1 Tube oven	37
2.2.2 Thermal analysis	38
2.2.3 X-ray Diffraction (XRD)	38
2.2.4 Analysis of carbon content	39
2.2.5 N ₂ adsorption-desorption	40
2.2.6 Scanning Electron Microscopy (SEM)	42
2.2.7 High Resolution Transmission Electron Microscopy (HR-TEM)	43
2.3 Electrochemical performance tests of electrode materials	44
2.3.1 Electrode preparation	44
2.3.2 Assembly of coin cells	45
2.3.3 Charge-discharge tests	46
2.3.4 Cyclic Voltammetry (CV)	46
References	47
 Chapter III Synthesis and structure characterization of	 48
mesoporous titanium phosphate cathode materials	
3.1 Foreword	48
3.2 Synthesis of titanium phosphate materials	49
3.2.1 Synthesis of titanium phosphatite gel precursors	49
3.2.2 Thermal analysis of titanium phosphate precursors	49
3.3 Effects of calcination condition on mesoporous structure	50
3.3.1 Template removing time effect	50
3.3.2 Calcination methods effect	52
3.3.3 Calcination time effect	54
3.4 Different mesostructure materials	55
3.5 Characterization of mesoporous titanium phosphate	56
3.5.1 X-Ray Diffraction analysis	56
3.5.1.1 Materials synthesized F108 as template	56
3.5.1.2 Materials synthesized P123 as template	58
3.5.2 N ₂ adsorption-desorption analysis	60
3.5.2.1 Materials synthesized F108 as template	60
3.5.2.2 Materials synthesized P123 as template	61
3.5.3 SEM analysis	62
3.5.3.1 Materials synthesized F108 as template	63
3.5.3.2 Materials synthesized P123 as template	65
3.5.4 HRTEM analysis	68
3.6 Effects of template、solvent and calcination temperature on titanium phosphate mesostructure	69

3.6.1 Template effect	70
3.6.2 Solvent effect	71
3.6.3 Calcination temperature effect	71
3.7 Summary	72
References	72

Chapte IV Study of electrochemical performance of mesoporous titanium phosphate

4.1 Foreword	74
4.2 Electrochemical performance of titanium phosphate and mesoporous titanium phosphate	75
4.2.1 CV experiment	75
4.2.2 Their cyclic performance	77
4.3 Electrochemical performance of different mesostructure titanium phosphate	79
4.3.1 Electrochemical performance of ordered and disordered mesostructure titanium phosphate	79
4.3.2 Electrochemical performance of mesostructure titanium phosphate with a different pore size	82
4.3.2.1 500 series materials	82
4.3.2.2 650 series materials	86
4.4 Summary	89
References	90

第一章 绪 论

本章简要介绍了锂离子电池的发展简史、工作原理以及锂离子电池正负极材料和电解液的基本研究状况，重点阐述了聚阴离子型锂离子电池正极材料的结构、性能及其发展状况，其中对磷酸铁锂和磷酸钒锂的一些研究做了重点描述，此外，对介孔材料也做了详细的介绍。最后说明了进行本论文工作的出发点、设想和主要内容。

1.1 锂离子电池简介

1.1.1 锂离子电池的发展简史

锂电池(Lithium Battery, 简写成LB)分为锂一次电池(又称锂原电池, Primary LB)与锂二次电池(又称锂可充电电池, Rechargeable LB)。锂原电池通常以金属锂或者锂合金为负极,用 MnO_2 , SOCl_2 , $(\text{CF})_n$ 等材料为正极。锂二次电池研发分为金属锂二次电池、锂离子电池与锂聚合物电池三个阶段。

锂离子电池(Lithium Ion Battery, LIB)的研究最早始于20世纪60—70年代的石油危机。商用锂离子电池是在锂金属二次电池的基础上发展起来的新型二次电池。加拿大Moli Energy公司在1987年向市场推出Li-MoS₂锂金属二次电池,然而,1989年8月该电池在日本电信电话公司汽车移动电话上发生的起火事故使锂金属二次电池几乎与危险品划上了等号。日本Sony公司在1990年研制出采用石墨结构的碳材料代替金属锂作为负极,以LiCoO₂为正极的第一个商品锂离子电池^[1],标志着电池工业的一次革命,有人甚至将它同1940—1950年代晶体管取代电子管的半导体革命相提并论。自此揭开了锂离子电池研究和应用的新篇章。锂离子电池具有以下突出的优良特性^[2, 3]: (1) 工作电压高: 商品锂离子电池的工作电压为3.6 V, 是Ni-Cd、Ni-MH电池的三倍; (2) 比能量大: 锂离子电池的比能量已经达到180 Wh/kg, 是Ni-Cd电池的3倍, Ni-MH电池的1.5倍; (3) 循环寿命长: 通常具有大于1000次的循环寿命, 在低放电深度下可以达到几次, 超过其它二次电池; (4) 无记忆效应; (5) 具有快速充电能力; (6) 自放电率小, 月自放电率为2~3%; (7) 具有多种安全保护措施; (8) 密封良好, 无泄漏现象。

图1.1是几种二次电池的体积比能量和重量比能量比较^[4]。也正是上述的诸多优点，锂离子电池已经成为了目前综合性能最好的二次电池体系。

锂离子电池的突出优点使得它在电子、信息、娱乐和日常生活等众多领域获得了广泛的应用，其产量直线上升^[5]。根据新材料在线报道,从1994 年到2004年间,世界锂离子电池产量的每年都以几十个百分点的速度增长,预计到2010 年将达到32.5 亿只的水平。与此同时,其实际应用范围也从便携式电子产品拓宽到电动自行车、航空航天、空间军事等领域。面对电子产品的巨大需求和电动汽

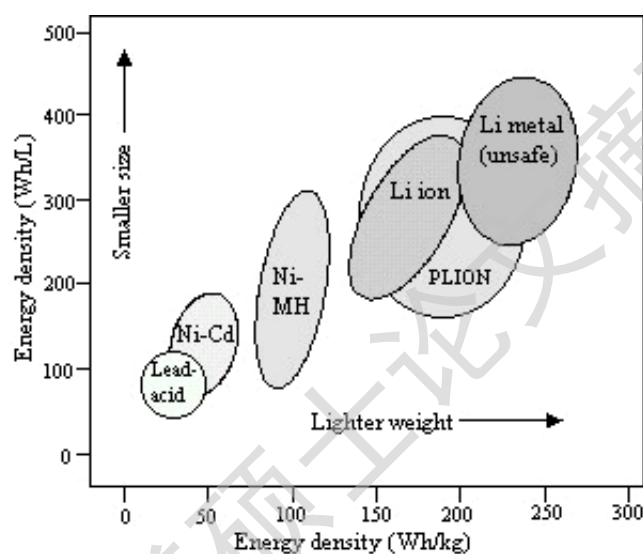


图 1.1 各类二次电池的体积能量密度和质量能量密度比较^[4]

车电池等工业大电池潜在的巨大市场，进一步提高电池比能量、降低成本和改善安全性成为今后锂离子电池研究和发展的方向。目前，锂离子电池已经成为世界各国竞相研制和开发的高科技产品，研制和开发高比能量、价格便宜、安全可靠的新一代锂离子电池是化学电源研究领域的热点之一。

1.1.2 锂离子电池工作原理

普通电池的工作原理大都基于“氧化-还原反应”，而锂离子电池的工作原理除“氧化-还原”以外,还基于电化学嵌入/脱嵌反应。在两极形成的电压降的驱动下,锂离子(Li^+)可以从电极材料提供的“空隙空间”(如图1.2所示的锂宿主1提供的“空穴”和锂宿主2提供的“夹层空间”)中“嵌入”或者“脱嵌”，在充放电过程中,锂离子在正负极间定向的移动,如图1.2所示^[4]。由于“嵌入与

脱嵌”并没有造成电极材料晶格结构的变化,反应具有良好的可逆性,实际上是一个锂离子浓差电池^[6]。这让锂离子电池具有一般高能量密度可充电电池所不具备的高循环寿命。锂离子电池(以C/LiMO₂电池为例)的电化学表达式为^[7]:

电极反应如下:

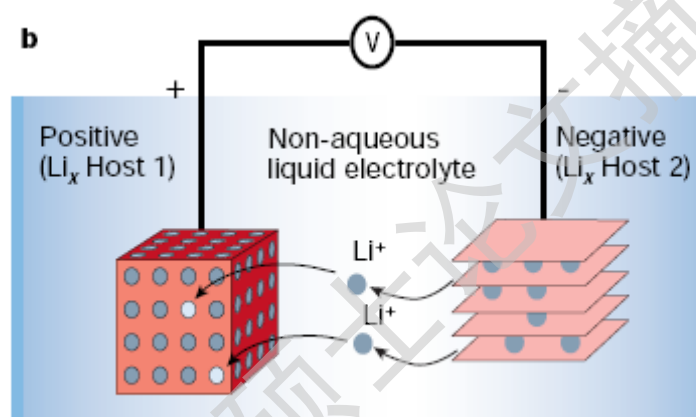
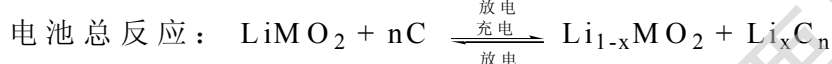
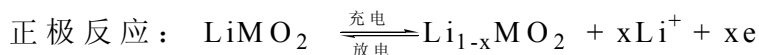
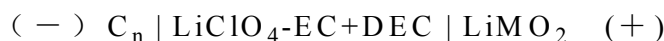


图 1.2 锂离子电池工作原理^[4]

根据锂离子电池的工作原理,其充放电过程均对应于锂离子在正负极之间的嵌脱过程。由于锂离子电池的正负极材料均是锂离子的嵌基材料,因此一般认为要作为理想的锂离子电池电极材料(即锂离子嵌基材料),应具有以下特点^[6-8]:

- (1) 在整个电极过程中,材料的 ΔG 值的变化要小,以保证电极输出电位的平稳;对于正极材料,还要求材料的 $|\Delta G|$ 较大,以提供较高的电极电位;
- (2) 充放电过程中材料结构稳定,可逆性好,保证电池的循环性能良好;
- (3) 锂离子在电极材料中的扩散系数要高,以确保电极过程的良好动力学行为,从而使电池在较高的充放电倍率下仍然能满足动力型电源的需要;
- (4) 电极活性物质的电化当量小,并且可以可逆脱出的锂离子量要大,以保证电极材料具有较高的能量密度;
- (5) 材料的振实密度大,以保证材料具有较高的体积比容量;

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库